

○ ○

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316959

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl. C09J201/00
C09J 4/06
C09J 7/02

(21)Application number : 09-238491

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : MIURA MAKOTO
SHIMOMURA KAZUHIRO

(30)Priority

Priority number : 09 66031

Priority date : 19.03.1997

Priority country : JP

(54) CURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND CURABLE SELF-ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable adhesive compsn. which is excellent in initial tackiness, can be cured by exposure to light, exhibits a sufficiently long tackfree time after the exposure to light, and is excellent in adhesive strength and in heat resistance after being cured and to provide a curable adhesive sheet prepd. therefrom.

SOLUTION: This compsn. comprises an adhesive polymer (A) (e.g. an acrylic polymer), a cationically photopolymerizable compd. (B) in a wt. ratio of A/B of (40/60)-(90/10), a crosslinked rubber (C), and a cationic photopolymn. initiator (D). Ingredient C is contained in an amt. of 0.1-50 wt.% of the sum of ingredients A and B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316959

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 9 J 201/00

C 0 9 J 201/00

4/06

4/06

7/02

7/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-238491

(71) 出願人 000002174

(22) 出願日 平成9年(1997)9月3日

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(31) 優先権主張番号 特願平9-66031

(72) 発明者 三浦 誠

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

(32) 優先日 平9(1997)3月19日

(72) 発明者 下村 和弘

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シート

(57) 【要約】

【課題】 初期粘着性に優れ、光の照射により硬化させることができ、照射後、初期粘着力が失われるまでの時間が十分な長さを有し、さらに接着強度及び接着硬化物の耐熱性において優れている硬化型粘接着剤組成物及びこれを用いた硬化型粘接着シートを得る。

【解決手段】 アクリル系ポリマーなどの粘着性ポリマー、光カチオン重合性化合物、架橋ゴム及び光カチオン重合開始剤を含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、該粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で含まれており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し上記架橋ゴムが0.1～50重量部の割合で配合されている硬化型粘接着剤組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着性ポリマー、光カチオン重合性化合物、架橋ゴム及び光カチオン重合開始剤を含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部中に粘着性ポリマーが40～90重量部配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、架橋ゴムが0.1～50重量部の割合で配合されてなる硬化型粘着剤組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物からなる層が、基材の少なくとも片面に形成され、或いは基材を用いることなく形成されてなる硬化型粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常態では粘着性即ち感圧接着性を示し、光を照射することにより硬化され得る硬化型粘着剤組成物及び硬化型粘着シートに関し、より詳細には、粘着性を発揮させるための粘着性ポリマーと、硬化成分としてのエポキシ樹脂とを含み、様々な被着体や接着部分に適用することができ、かつ光照射後の可使時間が長い硬化型粘着剤組成物及び硬化型粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】フレキシブルプリント回路（FPC）基板は、ポリイミド等の合成樹脂からなるフィルム of の少なくとも片面に導体パターンを形成することにより構成されており、可撓性を有するため種々の電子機器や光学機器に幅広く用いられている。

【0003】例えば、FPC基板はその端部において電子機器等の接続部分に接合される。従って、FPC基板の接続部分である端部は、十分な強度を有するように補強されている必要がある。そこで、従来のFPC基板では、この端部近傍において合成樹脂等からなる補強板を接着したり、端部に接着剤を塗布し硬化させることにより補強する構造が採用されている。

【0004】従来、補強板の接着には、操作が簡便であるためアクリル系粘着剤が用いられていた。しかし、アクリル系粘着剤のような感圧性接着剤を用いた場合には、FPC基板の補強面等に補強板を容易に接着し得るものの、感圧性接着剤を用いた場合には十分な接着強度が得られず、製品使用時に補強板が剥離したりすることがあった。

【0005】特開昭61-211016号公報には、補強板にレゾール型フェノール樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂を主成分とする接着剤を塗布し、加熱乾燥した後、FPC基板の補強すべき部分に接着する方法が開示されている。この方法によれば、上記特定の接着剤を用いているため、補強板のFPC基板への接合に際し、加熱を伴ったプレス工程を実施する必要がないとされている。

【0006】しかしながら、特開昭61-211016

号公報に開示されている方法では、接合に際しての熱プレスは必要でないものの、接合に先立ち、接着剤が塗布された補強板を100℃程度に加熱しなければならなかった。従って、耐熱性に優れた材料でしか補強板を構成することができず、補強板の材料選択に制限があった。加えて、加熱乾燥された接着剤は経時により強固な接着硬化物を与えるが、接合に際して十分な初期粘着力を有するものではなかった。

【0007】特公平2-25275号公報には、FPC基板の補強すべき部分にビスマレイミドトリアジンに光硬化剤を混合してなる光硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させることにより補強層を形成する方法が開示されている。

【0008】特公平2-25275号公報に記載の光硬化性樹脂組成物は、初期粘着力を有するものではないため、上記のようにFPC基板自体に塗布し、硬化させねばならない。従って、FPC基板に塗布するに際し、塗布作業を高精度に行わねばならず、場合によっては、補強すべき部分を越えて光硬化性樹脂液が流延することがあった。

【0009】他方、特開平7-179572号公報には、エポキシ樹脂に特定の光カチオン重合開始剤と特定の光ラジカル重合開始剤とを配合し、光と熱の双方を併用して硬化させ得る接着剤組成物を用いて電子デバイス及びモジュールを接着する方法が開示されている。

【0010】特開平7-179572号公報では、上記光硬化系及び熱硬化系の双方を併用しているため、光が行き渡らない部分においても加熱により硬化させることができる。しかしながら、この方法で用いられている上記接着剤は、光及び熱により硬化され得るものであるが、やはり初期タックを有しないため、例えばFPC基板の補強部分に簡便に補強板を貼付することはできなかった。

【0011】また、FPC基板には絶縁用のカバーフィルムとして、ポリイミドやポリエステルフィルムを基板上に接着したり、基板同士或いはリジッドのプリント基板、筐体の積層接着等に多様な接着剤、特に接着フィルムが使用されている。更に、LSI等の集積回路では回路の蓄熱を防止するために、放熱板と呼ばれるアルミ等の金属板を接合するが、この場合も耐熱性の観点から高耐熱性、高伝熱性の接着シートが用いられる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、前述した特開昭61-211016号公報、特公平2-25275号公報及び特開平7-179572号公報に記載の各先行技術では、硬化された後には強固な接着硬化物を与えるが、いずれも初期タックを有しないため、FPC基板等の補強対象部分に簡便に付与することが困難であった。更に、耐熱性や高度の接着信頼性が必要な用途には一般に熱硬化型接着シートが採用されるが、これは通

常タックのないBステージと呼ばれる半硬化状態のため、実装時には熱プレスを行ったり、加熱養生による後硬化が必要であった。このため、熱による基板の歪や他の部材への熱の影響が懸念されたり、プレスや後硬化工程が生産性を低下させるといった不具合が避けられなかった。

【0013】他方、特公表5-506465号公報には、アクリル系粘着剤の問題点を解消するものとして、(メタ)アクリル酸モノマーと、エポキシモノマーと、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤を含有してなる感圧性接着剤が開示されている。ここでは、上記感圧性接着剤に光を照射することにより粘着性のアクリル系ポリマーの形成と、エポキシモノマーの重合が行われ、粘着性(初期タック)が発現されるだけでなく、光カチオン重合により硬化が進行する。

【0014】しかしながら、この感圧性接着剤では、初期粘着性を発揮するアクリル系ポリマーの形成と上記エポキシ樹脂モノマーの重合による硬化が同時に進行するため、光を照射して短時間で被着体に貼付しようとする初期タックが十分でないことがあり、光を照射後1時間経過してから貼付しようとするに既に硬化しているため、被着体に確実に粘着することができなかったり、硬化後の接着強度が十分に発現されないことがあった。即ち、光照射後、粘着力を保持でき、且つ接着硬化後の接着強度が実用レベルで維持できる時間(可使時間)が比較的短く、作業性の点で問題があった。

【0015】また、光ラジカル重合に際して酸素による反応阻害があるので、製造方法が制約される。加えて、接着後に光照射するので、シャドーゾーンでの接着には用いることができなかった。

【0016】本発明の目的は、常態では被着体に対する粘着性に優れており、光を照射することにより確実に硬化させることができ、しかも光照射後、シャドーゾーンにおける接着にも用いることができ、初期粘着力が失われるまでの時間を十分な長さとし得る硬化型粘着剤組成物並びに硬化型粘着シートを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成するために成されたものであり、粘着性ポリマー、光カチオン重合性化合物、架橋ゴム及び光カチオン重合開始剤を含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、架橋ゴムが0.1～50重量部の割合で配合されてなる硬化型粘着剤組成物である。また、上記組成物からなる層が、基材の少なくとも片面に形成され、或いは基材を用いることなく形成されてなる硬化型粘着シートである。以下、本発明の詳細を説明するが、本発明においてはシートは厚みの薄いフィルムをも包含するものと

し、形態においてテープをも包含するものとする。

【0018】(粘着性ポリマー)本発明において、上記粘着性ポリマーは、本発明に係る硬化型粘着剤組成物に感圧接着性を与えるために用いられている。この場合、感圧接着性を与えるために、本発明に係る硬化型粘着剤組成物は、好ましくは120℃の雰囲気下でボールタックが1以上あるように構成され、より好ましくは室温で3以上となるように構成される。

【0019】感圧接着性を得るには、被着体に対する濡れ性と凝集力とのバランスが適切であることが必要である。そこで、凝集力を得るために、上記粘着性ポリマーとしては、従来の感圧性接着剤の主成分として幅広く用いられているゴム系樹脂やアクリル系ポリマーが用いられる。

【0020】もっとも、粘着性ポリマーとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等のシリコーンゴムとトリメチルシリル基もしくはトリフェニルシリル基を有するポリシロキサン等のシリコーン樹脂との混合物のようなシリコーン類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリエーテル類、ポリビニルエーテル類、ポリイソブチレン類等の他のポリマーやアクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ランダム型スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ウレタンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロックゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエンブロックゴム等の合成ゴム系ポリマーを用いてもよい。また、粘着性ポリマーは、単体重合体であってもよく、共重合体であってもよい。

【0021】特に、本発明においては、ガラス転移点の低い単体重合体を与えるアルキルアクリレートの主成分とするアクリル系ポリマーが、該ポリマー単体で適度な感圧接着性を発揮し得るため好適に用いられる。

【0022】好ましいアクリル系ポリマーとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマーの単体重合体又は共重合体を挙げることができ、より好ましくは、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、該アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有する他のビニルモノマーとの共重合体を挙げることができる。

【0023】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、メチルアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

【0024】上記ビニルモノマーとしては、上記アルキ

ル(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されず、上記アルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、エチレン、ブロビレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸、2-アクリロイルオキシブロビル琥珀酸、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

【0025】(光カチオン重合性化合物)本発明では、硬化型粘着剤組成物に光を照射して硬化させるために、光カチオン重合性化合物が配合されている。この光カチオン重合性化合物については、分子内に光カチオン重合性の官能基、例えば、水酸基、ビニルエーテル基、エビスルフィド基、エチレンイミン基又はエポキシ基を有する種々のモノマー、オリゴマー又はポリマーを用いることができる。また、これらの官能基を有するポリマーについても限定されず、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、天然ゴム、ブロック共重合体ゴム、シリコン系等の各種ポリマーを用いることができる。

【0026】上記光カチオン重合性化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。上記光カチオン重合性化合物としては、好ましくはエポキシ基を有する化合物が用いられる。エポキシ基の開環重合は反応性が高く、かつ硬化時間が短いため、接着工程の短縮を図ることができる。更に、凝集力及び弾性率も高いため、耐熱性及び接着強度に優れた接着硬化物を得ることができ、例えばプリント回路板やFPC基板の製造過程における半田付け等の高熱にさらされる工程において、剥離やズレ等の接着異常を効果的に防止することができる。

【0027】上記エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ樹脂が好適に用いられる。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジルアミン型等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0028】また、エポキシ基含有オリゴマー(例えば、油化シェルエポキシ社製、商品名:エビコート1001、エビコート1002等)を挙げることができる。更に、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化ポリア

クリレート等を挙げることができる。

【0029】更に、光カチオン重合性化合物に他の樹脂成分等を配合したり、付加したりして可撓性を高めたり、接着力や屈曲力の向上は図ってもよく、このような変性体としては、CTBN(末端カルボキシル基含有ブタジエン-アクリロニトリルゴム)変性エポキシ樹脂;アクリルゴム、NBR、SBR、ブチルゴム、もしくはイソプレンゴム等の各種ゴムを樹脂分散させたエポキシ樹脂;上記のような液状ゴムで変性されたエポキシ樹脂;アクリル、ウレタン、尿素、ポリエステル、スチレン等の各種樹脂を添加してなるエポキシ樹脂;キレート変性エポキシ樹脂;ポリオール変性エポキシ樹脂等を用いることができる。

【0030】上記光カチオン重合性化合物は、必要に応じて異種の樹脂で変性されていてもよく、官能基が変性されていてもよく、ラジカル重合性不飽和結合を導入したものの等の反応性官能基を有するものであってもよい。

【0031】また、光カチオン重合性化合物では、官能基当量として硬化型粘着剤組成物中150~5000 g-regin/mol程度存在することが好ましい。官能基当量がこれより少ないと、反応性が高まり、照射後に被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがあり、多すぎると、反応速度が遅くなり、硬化までに長時間を要することがある。もっとも、上記官能基の量は、目的とする反応速度及び硬化物性によって定められるため、一義的には決定され得ない。

【0032】(粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の配合割合)本発明では、上記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部中、該粘着性ポリマーが40~90重量部配合されていることが必要である。40重量部未満では初期粘着性が低くなり、90重量部を超えると硬化後の接着剤の弾性率及び接着強度が低くなる。

【0033】(架橋ゴム)本発明に係る硬化型粘着剤組成物では、接着硬化物の可撓性を高め、かつ接着性や屈曲性を高めるために架橋ゴムが配合されている。架橋ゴムが組成物中に均一に分散されていると、被着体の変形等の応力が加わった場合には、接着剤中においてその応力を架橋ゴムにより緩和することができ、接着力が効果的に高められる。架橋ゴムは、ゴム自体の有するゴム弾性により変形に追従し易く、かつ分子内に架橋を有するため他の組成物に相溶し難く、安定な海島構造を保持するので、接着硬化物の物性の安定性も高められる。

【0034】本発明においては、上記架橋ゴムは、上記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.1~50重量部の割合で配合される。0.1重量部未満では、接着性を高める効果が十分に得られず、或いは接着硬化物の屈曲性が低くなる。50重量部を超えると、架橋ゴムの配合割合が相対的に高くなりすぎ、十分な初期粘着力を得ることができなくな

ったり、耐熱性が低下することがある。

【0035】架橋ゴムは粒子状であることが好ましく、その一次粒子の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、自重による沈降や合着により均一に分散することができないことがあったり、塗布面が荒れ、密着性が低下することがある。

【0036】架橋ゴムとして使用できるゴムポリマーには、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ランダム型スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ウレタンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロックゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエンブロックゴム等の合成ゴム系ポリマーが挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、或いは2種以上組み合わせ用いられてもよい。

【0037】また、上記架橋ゴムとその他の成分とが形成する海島構造を安定化させるために、分子末端或いは分子側鎖に反応性官能基を導入してなる変性ゴムも好適に用いることができる。例えば、カルボキシル基を有する架橋NBR（日本合成ゴム社製、商品名：XER-91等）、グリシジル基を有する架橋NBR（日本合成ゴム社製、商品名：XER-71等）、カルボキシル基を有するアクリルゴム（日本合成ゴム社製、商品名：DHS-2等）等を例示することができる。架橋ゴム中のこれらの反応性官能基と、架橋ゴムを除く粘接着剤組成物中の上記反応性官能基と反応性を有する官能基との架橋反応により、架橋ゴムが粘接着剤組成物中において固定されるので、海島構造が安定化し、粘接着剤の硬化強度が均一化される。

【0038】上記架橋ゴムは形状安定性に優れており、かつ系全体の凝集性を高めるように作用するものであるため、溶剤不溶のゲル状態であることが好ましい。ゴムの架橋方法については、特に制限されるものではなく、例えばアクリルゴム等のOH基やカルボキシル基といった反応性官能基を有するモノマーを共重合し、イソシアネートやエポキシ等の架橋剤で架橋させる方法を挙げることができる。また、ラジカル重合性多官能オリゴマーとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、イソブレン等とを懸濁重合することによっても微粒子の架橋ゴムが得られる。本発明では、接着性を更に高めるために、架橋ゴム以外の液状ゴムや未架橋ゴム粉末等の他のゴム成分を添加してもよい。

【0039】（光カチオン重合開始剤）本発明において、上記光カチオン重合開始剤は、光を照射されることにより活性化され、光カチオン重合開始物質を発生するものであり、光の照射により重合を開始し得るので、比較的低エネルギーで重合を開始することができる。

【0040】上記光としては、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線等を用いることができるが、

一般的に取扱いが容易かつ簡便であり、比較的高エネルギーを得ることができる紫外線が好適に用いられる。より好ましくは、波長 $200\sim 400\text{nm}$ の紫外線が用いられる。上記紫外線は、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ等の適宜の光源を用いて照射することができる。

【0041】光カチオン重合開始剤は、イオン性光酸発生タイプ及び非イオン性光酸発生タイプの何れでもよい。上記イオン性光酸発生タイプとしては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等を挙げることができる。より具体的には、例えば、旭電化社製、商品名：オプトマーSP-150、オプトマーSP-170、ゼネラルエレクトロニクス社製、商品名：UVE-1014、サートマー社製、商品名：CD-1012等の市販品を用いることができる。

【0042】また、非イオン性光酸発生タイプとしては、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホナート等を用いることができる。

【0043】上記光カチオン重合開始剤については、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよく、更に、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用いて複数段階で硬化させてもよい。

【0044】更に、他の光重合開始剤、例えば光ラジカル重合開始剤又は光アニオン重合開始剤を併用してもよい。この場合、光ラジカル重合開始剤や光アニオン重合開始剤を活性化する光の波長は、必ずしも光カチオン重合開始剤を活性化する波長と同等である必要はない。

【0045】上記光カチオン重合開始剤は、本発明に係る硬化型粘接着剤組成物において、上記光重合性化合物の官能基 1mol に対し、 $0.0001\sim 10\text{mol}\%$ の範囲で配合することが好ましい。 $0.001\text{mol}\%$ よりも少ない場合には、十分に光カチオン重合が進行しなかったり、硬化速度が遅くなることがあり、 $10\text{mol}\%$ よりも多いと、光照射による硬化が速く進みすぎ、被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがある。

【0046】また、本発明に係る硬化型粘接着剤組成物では、上記粘着性ポリマー、光カチオン重合性化合物及び光カチオン重合開始剤の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で公知の粘着付与樹脂や増量剤等を適宜配合してもよい。例えば、本発明により得られる硬化型粘接着剤の粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系又はC9系の石油樹脂、クロマン樹脂等の粘着付与樹脂を添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着

力を発現させることができる点でロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。

【0047】架橋

本発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、被着体との濡れ性及び凝集力のバランスをとるために、光照射前の状態で適度に架橋されていてもよい（これを初期架橋というものとする。）。初期架橋の方法は特に限定されるものではないが、硬化型粘接着剤組成物中の官能基と、多官能オリゴマー（例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシ、ポリオール、多官能アクリルオリゴマー等）による分子架橋や、金属酸化物もしくは金属キレートによるイオン性架橋等が一般的である。

【0048】初期架橋は、硬化型粘接着剤組成物の溶剤不溶解分（ゲル分）で70重量%以下であることが好ましい。初期架橋度がこれより高いと、被着体に対する濡れ性が低下し、十分な初期粘着力を得られないことがある。

【0049】形態

本発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、使用場所に依じて適宜の形態で用いることができ、例えば、シート状に加工され、基材レス両面粘着テープと同様に用いることができる。また、基材の片面（又は両面）に組成物層を形成して片面（両面）粘着テープとしてもよい。この場合、使用状況に応じて基材の光の透過性に留意すればよい。シートの厚みは1～500μmが好ましく、より好ましくは10～200μmである。シート厚みが1μmより薄いと、光照射後に硬化が急速に進み、作業時間が制約されたり、粘着力が不足して接着の信頼性が確保できない場合がある。逆に、500μmを超えると硬化に長時間を要することになる。

【0050】製造方法

本発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、上述した各成分を混練することにより得られる適宜の形態に加工することができるが、その場合の具体的な方法については特に限定されるものではない。例えば、シート状に加工する場合には、ロールコート法、グラビアコート法、押出法等の各種成形方法を用いることができる。組成物が固形であったり、或いは液状であっても粘性が高く、塗布できない場合等においては、適当な溶剤によって組成物を希釈したり、加熱より溶融させたりすることにより、粘性を低下させてもよい。

【0051】希釈する場合、溶剤としては、沸点が40～200℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。このような有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、p-キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素等の一般的な溶剤を用いることができる。これらの一般的な溶剤は、講談社発行「溶剤ハンドブック」に詳述されている。なお、これらの有機

溶剤の使用にあたっては、組成物と相溶性の高いものを選択することが望ましい。

【0052】また、シート状に加工した場合には、表面が剥離性を有するように構成された剥離性支持体によって保護されていることが好ましい。より好ましくは、両面が剥離性を有するように構成された表面剥離性支持体に硬化型粘接着剤組成物を塗布し、ロール状に巻回しておくことが望ましい。

【0053】なお、本発明に係る硬化型粘接着剤組成物を用いて硬化型粘接着シートを構成する場合、前述したように基材は必ずしも設けられずともよい。即ち、基材に支持された硬化型粘接着シートとしてもよく、基材を有しない両面接着型の硬化型粘接着シートとしてもよい。基材が必要な場合には、基材に硬化型粘接着剤組成物を塗布することにより、或いは剥離性支持体に塗布された硬化型粘接着剤を転写することによって粘接着シートを形成し得る。

【0054】なお、加熱時の熱膨張係数或いは収縮の観点から、上記基材としては、実使用条件下における耐久性に優れているものが好ましく、一般的には、ポリエステル、ポリイミド、ポリプロピレン、紙、不織布、金属箔等の耐熱性基材を好適に用いることができる。もっとも、基材を構成する材料は、特に限定されるものではない。

【0055】硬化反応及び感圧接着性

本発明に係る硬化型粘接着剤組成物では、光照射後系内で光カチオン重合反応が進行するため、徐々に硬化する。光カチオン重合反応は、活性種が酸素等の反応阻害を受け難く、長期に渡り存在するため、光照射後の硬化型粘接着剤組成物は暗反応にて硬化させることができる。従って、光を照射し続けずとも硬化反応が進行するため、光を照射した後被着体に貼付するにあたり、貼付場所がシャドウゾーンであっても、確実に接着強度に優れた接着硬化物を得ることができる。

【0056】なお、光を照射しても、硬化型粘接着剤組成物層の感圧接着性は直ちに喪失しないので、被着体貼付時には、十分な感圧接着性を保持し得る。上記光カチオン重合反応の阻害因子としては、水や塩基性物質が挙げられる。もっとも、阻害の程度は、阻害物質の種類や接着剤の組成によって異なるため、被着体中或いは接着面上及び組成物中のこれらの阻害物質が重合硬化反応を著しく阻害しないように、接着剤組成及び被着体を設計・選択することが望ましい。

【0057】硬化した硬化型粘接着剤組成物では、光カチオン重合性官能基の3次元架橋により凝集力が高められ、硬度及び耐熱性に優れた接着硬化物を与える。よって、最終的には、上記感圧接着性を喪失するように硬度及び耐熱性が高められることが望ましい。

【0058】〈応用〉

①FPC基板と補強板との接着方法

本発明の硬化型粘着剤組成物は、FPC基板と補強板とを接着するのに好適に用いられる。ここでは、まずFPC基板の補強をすべき部分に接合する補強板に硬化型粘着剤層を積層する。この積層は、硬化型粘着剤組成物を塗布し必要に応じて乾燥することにより行ってもよく、上記硬化型粘着剤組成物からなるシートを成形してから該シートを積層してもよいが、予めシート成形の方が積層が容易であり、好ましい。このシートの成形方法については前述した通り、特に限定されるものではなく、公知のシート成形方法を用いて行うことができる。次に、積層された粘着剤層に光を照射した後に、FPC基板を貼付する。

【0059】硬化型粘着剤シートの形態で積層する場合には、感圧接着性を利用し、指圧、ラミネート、プレス等により加圧しつつ貼付すればよい。これによって、硬化型粘着剤シートが補強板に確実に密着される。貼り合わせ温度は、常温から120℃程度の適宜の温度で行うことができる。120℃より高い温度で貼付すると、シワが入ったり、ズレ等を生じることがある。また、貼付時の温度が低すぎると、硬化型粘着剤の弾性率が上昇して感圧接着性が低下し、接着不良を起こすことがある。

【0060】また、光の照射は、上述した光カチオン重合開始剤を活性化し得る波長の光を上述した適宜の方法で照射することにより行う。光照射された硬化型粘着剤では重合開始種が発生するため、重合が開始し、経時的に硬化が進行する。そして、この硬化反応が進行し感圧接着性が喪失する前に、補強板をFPC基板の補強すべき部位に圧着する。従って、必ずしも熱プレスを要することなく、硬化型粘着剤層に粘着させることができ、かつ経時により上記硬化反応が進行するため補強板をFPC基板に強固に接着することができる。

【0061】なお、硬化型粘着剤層に光を照射してから、該層が感圧接着性を保持したまま、硬化後の接着強度も維持し得る時間を可使時間というものとする。可使時間が長い方が作業性がよいが、硬化速度が遅くなるため、目的とする硬化物性が得られるまでに時間を要する。従って、可使時間は10分～半日程度とすることが好ましい。また、上記感圧接着性の喪失については、貼付温度における初期接着力の変化で確認することができる。目安としては、光照射後、貼付する時点の接着力が照射前の0～50%まで低下するとき、感圧接着性が喪失したと判断し得ることが多い。何れにせよ、必要な初期粘着力と硬化後の接着強度とのバランスにより工程を定めるべきである。

【0062】なお、上記FPC基板としては、従来より公知の適宜のFPC基板を用いることができ、例えば、ポリエステルやポリイミド等の絶縁性樹脂からなるフィルムに金属箔、金属の蒸着又は導電性樹脂等により回路を形成してなるものを用いることができる。

【0063】また、上記補強板としては、従来よりFPC基板を補強するために用いられている適宜の材料からなるものを用いることができ、例えばガラスエポキシ樹脂複合材料、紙フェノール複合材料、紙ポリエステル複合材料、ポリエステル、ポリイミド等からなるものを用いることができる。

【0064】なお、FPC基板を含む機器の製造工程においては、様々な他の部品や部材を接合することがあり、本発明に係る硬化型粘着剤組成物は、このような部分の接着にも好適に用い得る。例えば、熱可塑性樹脂からなるケース、支持体又は電子部品（半導体チップやコネクタ等）等、熱が加えられる工程を施すことが好ましくない部材や部品の接着に、本発明に係る硬化型粘着剤組成物を好適に用いることができ、これらの部材の熱劣化を引き起こすことなく高い接着強度を得ることができる。

【0065】②FPC基板の補強方法

本発明の硬化型粘着剤組成物は、FPC基板自体を補強するのに好適に用いられる。即ち、FPC基板の補強すべき部分に、硬化型粘着剤層を積層する前又は積層後に光を照射することにより、積層された硬化型粘着剤を硬化させてFPC基板を補強する。この場合、FPC基板としては、上述した適宜の材料からなるものを用いることができる。

【0066】光照射についても、上述した適宜の光源を用いて行うことができ、光照射により光カチオン重合反応による硬化が進行することになる。硬化型粘着剤層の積層は、硬化型粘着剤組成物を塗布し必要により乾燥することにより行ってもよく、或いは表面が剥離性の剥離性支持体で硬化型粘着剤シートを支持してなるものを用意し、該硬化型粘着剤シートをFPC基板の補強すべき面に貼付することにより行う。このようにシート状の硬化型粘着剤を貼付する場合には、FPC基板に硬化型粘着剤組成物を直接塗布する場合に比べて作業性を高めることができる。

【0067】光の照射は、硬化型粘着剤層の初期タックが失われないように、上記FPC基板に積層した後に光照射を行うことが好ましい。もっとも、初期接着力が喪失しない限り積層前に光を照射してもよい。積層に際しての具体的な方法については、シートの場合には、手貼り、或いは常温もしくは加熱してラミネートする方法等を用いればよい。

【0068】作用

本発明に係る硬化型粘着剤組成物では、上記粘着性ポリマーにより常態では十分な初期粘着力を有する。従って、硬化型粘着剤組成物を、例えばシート状に成形した場合、従来の粘着シートと同様に被着体に対して容易に貼付することができる。また、光を照射して、光カチオン重合反応により光カチオン重合性化合物の硬化反応を進行させたとしても、初期粘着力はすぐには失われ

ず、硬化後の接着強度が十分に確保できる可使時間が比較的長いこと、貼付が困難な場所でも容易に貼付することができる。

【0069】更に、硬化反応は、光照射を持続せずとも進行するので、光ラジカル重合では硬化が不可能であった、シャドーゾーンに接着物が配置された場合であっても、硬化が確実に進行し、強固な接着硬化物を与える。

【0070】加えて、上記架橋ゴムが上記特定の割合で配合されているので、接着剤に応力が加わった場合でも、架橋ゴムにより応力が緩和される。従って、架橋ゴムの上記応力緩和作用により、接着力が高められるとともに、架橋ゴムのゴム弾性により変形に対する接着部分の追従性も高められる。更に、架橋ゴムが、硬化型粘接着剤組成物の他の成分と相溶し難いので安定な海島構造を保持する。よって、接着硬化物の硬化後の物性も安定化される。

【0071】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

【0072】（実施例1）

A：ポリアクリル酸エチルの酢酸エチル50重量%溶液・・・100重量部（ポリアクリル酸エチルに換算すると50重量部）

B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート#828）・・・50重量部

C：グリシジル基含有架橋NBR（日本合成ゴム社製、商品名：XER-71、平均粒径70nm）・・・10重量部

D：光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP170）・・・3重量部

上記各成分を万能ミキサーにて50℃の温度下で混合し、硬化型粘接着剤溶液を得た。

【0073】上記のようにして得た硬化型粘接着剤溶液をアプリケーションナーを用いて、表面がコロナ処理された厚さ50μmのポリイミド（以下、PI）シート上に、乾燥後の厚みが50μmとなるように塗布・乾燥して硬化型粘接着剤層を形成し、該硬化型粘接着剤層上に表面がシリコンにより離型処理されたポリエチレンテレフタレートシート（以下、離型PETシート）をラミネートし、硬化型粘接着シートサンプルを得た。

【0074】（実施例2）

A：アクリル系ポリマー60重量%溶液（日本触媒社製、商品名：アロセット5271）・・・100重量部（アクリル系ポリマーに換算すると60重量部）

B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート#1001）・・・40重量部

C：カルボキシル基含有架橋NBR（日本合成ゴム社製、商品名：XER-91、平均粒径70nm）・・・

5重量部

D：光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP170）・・・3重量部

【0075】上記成分Bと酢酸エチル10重量部とを万能ミキサーにて23℃の温度下で混合し、エポキシ樹脂の酢酸エチル溶液を作製した。このエポキシ樹脂の酢酸エチル溶液に、成分A、C及びDを万能ミキサーにて50℃の温度下で混合し、硬化型粘接着剤溶液を得た。上記のようにして得た硬化型粘接着剤溶液を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、硬化型粘接着シートサンプルを得た。

【0076】（実施例3）

A：ポリアクリル酸ブチルの50重量%酢酸エチル溶液・・・140重量部（ポリアクリル酸ブチルに換算すると70重量部）

B：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーKRM2610）・・・30重量部

C：カルボキシル基含有架橋アクリルゴム（日本合成ゴム社製、商品名：DHS-2、平均粒径70nm）・・・10重量部

D：光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP150）・・・5重量部

成分A～Dとして上記各成分を用いたことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートサンプルを得た。

【0077】（比較例1）実施例1において、成分Cを用いなかったことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着剤溶液を作製し、かつ硬化型粘接着シートサンプルを得た。

【0078】（比較例2）

A：ポリ酢酸ビニルの50重量%酢酸エチル溶液・・・100重量部（ポリ酢酸ビニルに換算すると50重量部）

B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エビコート#828）・・・50重量部

C：グリシジル基含有架橋NBR（日本合成ゴム社製、商品名：XER-71、平均粒径70nm）・・・10重量部

D：光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP150）・・・5重量部

成分A～Dとして上記各成分を用いたことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートサンプルを得た。

【0079】（評価）上記のようにして得た実施例1～3及び比較例1及び2の各粘接着シートについて、①初期粘着力、②硬化後粘着力A（光照射1分後貼付）、③硬化後粘着力B（光照射10分後貼付）及び④耐熱性を以下の要領で評価した。

【0080】①初期粘着力…JIS Z 0237に準じて、23℃×相対湿度65%でSP粘着力を測定した。即ち、長さ120mm×幅50mm×厚さ2mmの表面が研磨されたステンレス板（SUS304）に10mm幅に裁断した粘着シートサンプルの離型PETシートを剥離して貼付し、背面のPIシート側から2kgのローラーを300mm/分の速度で往復させ圧着した。しかる後、30分後に速度50mm/分で180°方向に粘着シートを低速剥離して剥離抵抗を測定し、この剥離抵抗を初期粘着力とした。

【0081】②硬化後粘着力A…離型PETシート側から、高圧水銀灯を用いて中心波長365nmの紫外線を*

10 【0082】

【表1】

		光重合性 官能基当 量 ※1	光カチオン 重合開始 濃度 ※2	① 初期 粘着力 (g/10mm)	② 硬化後 粘着力A (g/10mm)	③ 硬化後 粘着力B (g/10mm)	④ 耐熱性 (秒)	
							硬化前	硬化後
実施例	1	424	0.45	600	1700	1700	5	60以上
	2	505	0.56	650	1850	1800	5	60以上
	3	712	1.47	600	1500	1500	5	60以上
比較例	1	385	0.45	400	1000	100	ほぼ0	ほぼ0
	2	428	0.88	100	ほぼ0	ほぼ0	ほぼ0	ほぼ0

※1 単位 g-regin/mol

※2 単位 mol% (対光重合性官能基)

【0083】実施例1～3の硬化型粘着剤は感圧接着性を示し、軽い圧着力で被着体に容易に接着することができるとともに可使時間も長く、また、硬化後は高い粘着力を示し、かつ耐熱性も硬化後に著しく向上した。これに対して、架橋ゴムを含有していない比較例1では、硬化後の剥離時にPIシートとの界面において接着剤層がアンカー破壊したため、硬化後の粘着力が低くなった。これは、硬化後の接着剤の弾性率が高く、PIシートの屈曲に接着剤が追従しなかったためと考えられる。また、比較例2は、粘着性ポリマーの代わりに非粘着性のポリマーを使用したため、初期及び硬化後の接着性及び耐熱性がいずれも低かった。

【0084】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば粘着性ポリマーにより十分な初期粘着力が発揮されており、かつ光が照射されたとしても光カチオン重合性化合物の光カチオン重合による硬化が十分進行するまで上記初期粘着力が喪失せず、しかも硬化後の接着強度が確保できる。即ち、可使時間が十分な長さを有するので、作業が行い難い接着部分の被着体に対しても、従来の粘着剤と同様に容易に粘着させることができる。

【0085】また、硬化反応開始後には、硬化反応の進

*光強度が1.5J/cm²となるように照射し、照射1分後に上記①同様にステンレス板に貼付した後、室温で3日間放置して上記①同様に粘着力を測定した。

③硬化後粘着力B…光照射10分後に貼付したこと以外は②同様に測定した。

④耐熱性…①、③で作製した硬化後のサンプルを250℃に加熱し、表面状態が変化するまで、即ち、剥離や発泡が生じるまでの時間を測定した。

結果を下記の表1に示す。

30

行と架橋ゴムの可撓性付与作用により、接着強度が高いだけでなく、応力緩和性に優れた接着硬化物を与える。従って、熱プレス等の過酷な圧着条件を必要とすることなく、被着体同士を極めて強固に接着することができる。

【0086】加えて、硬化反応が開始された後には、光の照射を必要としないので、光が遮られているシャドウゾーンにおける接合にも、本発明に係る硬化型粘着剤組成物或いは硬化型粘着シートを好適に用いることができ、かつ光不透過性の被着体にも適用することができる。

【0087】更に、硬化に際し光を照射するだけでよいので、耐熱性に難のある被着体にも本発明に係る組成物或いはシートを用いることができる。即ち、本発明に係る硬化型粘着剤組成物或いは硬化型粘着シートは、耐熱性に難がある被着体や光不透過性の被着体等、様々な被着体を接合するのに幅広く用いることができる。

【0088】よって、本発明に係る硬化型粘着剤組成物を用いることにより、例えばFPC基板の補強部分のように、接着領域が限られており、かつ非常に小さな部位に対して補強板等を容易にかつ強固に接着することができる。

40